PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-060127

(43)Date of publication of application: 05.03.1996

(51)Int.CI.

C09J163/00 C09J163/00 C08G 59/18 C08G 59/20 CO8G 59/62

(21)Application number: 06-213244

(71)Applicant:

MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing:

16.08.1994

(72)Inventor:

OOHAYASHI MINA

TAKAMATSU YUKISHIGE

FURUKAWA TAKUYA

(54) ULTRAVIOLET CURING HOT-MELT TYPE TACKY AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the composition, containing a specific acrylic copolymer, a polyhydroxy compound and a cationic polymerization type photoinitiator in a specified proportion and excellent in weather and solvent resistances, durability, tacky performances at high temperatures and tackiness holding power. CONSTITUTION: This composition contains (A) 100 pts.wt. acrylic copolymer comprising (i) 80-99.9 pts.wt., preferably 95-99.5 pts.wt. alkyl (meth)acrylate of the formula (R1 is H or CH3;R2 is a 1-18C chain hydrocarbon) [e.g. methyl (meth)actylate] and (ii) 0.1-20 pts.wt., preferably 0.5-5 pts.wt. vinyl monomer having cyclohexene monoepoxide group (e.g. 3,4-epoxycyclohexylethylene), (B) a compound of the formula R3-(OH)n [R3 is an organic compound residue; (n) is ≥2] in an amount so as to provide ≤2 equiv. hydroxyl groups based on 1 equiv. epoxide of the component (ii) and (C) a cationic polymerization type photoinitiator (e.g. an aromatic diazonium salt) in an amount of 0.01-5 pts.wt. based on 100 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

total amount of the components (A) and (B).

03.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] [Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-60127

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int. C1. 6 C09J163/00	識別記号 JFK JFM	庁内整理番号	FI	技術表示箇所		
C08G 59/18	NLE					
59/20	ИНЖ					
59/62	N J H		審査請求	: 未請求 請求項の数3 FD (全6頁)		
(21)出願番号	特願平6-213	2 4 4	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社		
(22)出願日	平成6年(199	4) 8月16日		東京都中央区京橋2丁目3番19号		
			(72)発明者	大林 美奈		
				愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60		
				号三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内		
			(72)発明者	高松 幸茂		
				愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60		
				号三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内		
			(72)発明者	古川 琢也		
				愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60		
			4-11	号三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内		
			(74)代埋人	弁理士 田村 武敏		

(54)【発明の名称】紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 耐候性良好で、耐久性、耐溶剤性、高温での 粘着性能に優れた取扱い性良好なホットメルト型の光硬 化性粘着剤を得ること。

【構成】 シクロヘキセンモノエポキシド基含有熱可塑性アクリル重合体と前記エポキシド基1当量に対し、水酸基2当量以下のポリオールおよびカチオン重合型光開・始剤とよりなる紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A成分として、(I) 一般式[I] で示される (メタ) アクリル酸アルキルエステル80~99.9重量部

$$CH_2 = C - C - O - R_2$$

$$\begin{vmatrix} & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ &$$

【化1】

と、

..... [1]

(式中、R₁はHまたはCH₃を、R₂は炭素数1~18の 鏡状炭化水素を示す。)

10 成分(2) のエポキシド1当量に対して水酸基が2当量以 下になる量、および

(化2) [2]

(式中、R3 は有機化合物残基、nは2以上の整数を示す。)

C成分として、A成分とB成分との樹脂組成物 100重量 部に対し、カチオン重合型光開始剤0.01~5重量部、を 主成分としてなる、紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤 組成物。

【請求項2】 A成分が、ガラス転移温度が-5℃以下のアクリル共重合体である、請求項1記載の紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項3】 A成分が、重量平均分子量が1万~30万のアクリル共重合体である、請求項1記載の紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、耐候性、耐久性、耐溶 剤性、さらに高温での粘着性能、とくに、粘着性保持力 に優れる、紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤に関する ものである。

[0002]

【従来の技術】アクリル系重合体を用いた粘着剤は耐候性、耐久性、耐溶剤性、透明性に優れていることからいるまざまの用途に使用されている。現在、使用されているアクリル系重合体を用いた粘着剤は溶剤型粘着剤とに分けられ、溶剤型粘着剤はいるを剤型粘着剤とに分けられ、溶剤型粘着剤はいるため、その作業環境が悪いる神どのであるとなる、爆発、火災発生の危性があるといった問題点を有している。また、溶剤型も大きくなのを関連とし、乾燥設備も大きくなり経済性にも問題があるといっないものの、やはり、乾燥工程が必要をであり、ものの、やはり、乾燥工程が必要であり、も多量のエネルギーを必要とし、乾燥設備も大きくなるといった問題点も有している。

【0003】そこで、例えば、特開昭59-75975 号公報、特開昭60-23469号公報、特開昭61-109371号公報などに示されるように、有機溶剤を 全く使用せず、樹脂を熱溶融することにより塗工するア クリル系ホットメルト型粘着剤が提案されている。

【0004】しかし、これら従来のアクリル系共重合体を用いたホットメルド型粘着剤は、高温における粘着物性、とくに、保持力が劣るため、特開平2-276879号公報、特開平3-115481号公報、特開平3-119082号公報、特開平3-220275号公報などに示されるように、熱可塑性アクリル樹脂に1分子中に不飽和二重結合を2個以上有するモノマーを配合し、活性エネルギー線によってラジカル重合させて粘着層を形成することにより、該粘着層の、高温での保持力を改良する方法が提案されてきた。

[0005]

30 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのラジカル重合型の粘着剤は、主に電子線硬化をうたっており、電子線発生装置のコストが非常に高くなっている。また、これらを紫外線で硬化させる場合、硬化装置のコストは低くなるものの、硬化速度が遅いため、粘着剤中には不飽和二重結合が含まれているため、熱重合が起きやすく、粘着剤中の溶剤除去時や粘着剤の塗工工程における、高温での処理時の安定性が不足するという難点がある。これらの改良対策として、粘着剤中に酸化防止剤などの重合禁止剤を配合することが提案されているが、その場合、添加剤に由来する粘着剤の着色が問題になりやすい。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の活性エネルギー線硬化性アクリル系ホットメルト型粘着剤の上記の欠点を改良することを目的として種々検討した。 結果、アクリル樹脂系ペースポリマーに、脂環式エポキシ基を導入し、これにカチオン重合型光開始剤、エポキシドとカチオン共重合性のあるポリオールを配合することにより、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明における紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物は、A成分として、(1) 一般式[1] で示される(メタ) アクリル酸アルキルエステル C.Ha = C.-C.-O.-Re

 $\begin{array}{ccc}
\mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 &= \mathsf{C} - \mathsf{C} - \mathsf{O} - \mathsf{R}_2 \\
& & & & & & \\
\mathsf{R}_1 & \mathsf{O}
\end{array}$

80~99.9重量部と、

【化3】

..... [1]

(式中、R₁はHまたはCH₃を、R₂は炭素数1~18の 鎖状炭化水素を示す。)

(2) シクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体 0.1~20重量部とからなるアクリル共重合体 100重量部、B成分として、一般式[2] で示される化合物をAR3-(OH)。

10 成分(2) のエポキシド1当量に対して水酸基が2当量以下になる量、および

【化4】

(式中、R3 は有機化合物残基、nは2以上の整数を示す。)

C成分として、A成分とB成分との樹脂組成物 100重量 部に対し、カチオン重合型光開始剤0.01~5重量部、を 主成分としてなることにある。

【0008】以下、本発明の粘着剤組成物の各成分について詳細に説明する。

【0009】本発明で用いるA成分のアクリル共重合体は、(1) 一般式[1] で示される(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、(2) シクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体とからなり、本発明の粘着剤のホットメルト性および粘着特性に大きな影響力を有する成分である。

【0010】本発明を構成するA成分(1)の一般式[1] で示される(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして は、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メ タ) アクリレート、n-ブチル(メタ) アクリレート、i-プチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリ レート、アミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メ タ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メ タ) アクリレート、i-オクチル(メタ) アクリレート、 n-ノニル (メタ) アクリレート、i-ノニル (メタ) アク リレート、デシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メ タ) アクリレート、トリデシル(メタ) アクリレート、 ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。この ような(メタ)アクリル酸アルキルエステルは1種また 40 は2種以上併用して用いることができる。このA成分 (1) の(メタ) アクリル酸アルキルエステルの使用割合 は、A成分中80~99.9重量部であり、好ましくは95~9 9.5重量部である。

【0011】本発明を構成するA成分(2)のシクロヘキサンモノエポキシド基を有するビニル単量体としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等が挙げられ、これらを1種または2種以上で用いることができる。

【0012】このA成分(1)のシクロへキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体の使用割合は、A成分中0.1~20重量部が好ましく、とくに0.5~5重量部が好ましい。このA成分(1)のシクロへキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体を0.1重量部未満の量用いて得られる粘着剤は、その保持力が不足し、また、該ビニル単量体を20重量部を越える量用いて得られる粘着剤は、そのタック性が劣り、適当でない。

【0013】A成分のガラス転移温度は-5 \mathbb{C} 以下が好ましく、とくに-20 \mathbb{C} 以下が好ましい。ガラス転移温度が-5 \mathbb{C} より高いアクリル共重合体を用いて得られる粘着剤は、そのタック性が劣る。

【0014】A成分のアクリル共重合体の重量平均分子量は、1万~30万が好ましく、とくに10万~20万が好ましい。重量平均分子量が1万未満のアクリル共重合体を用いて得られる粘着剤は、その保持力が劣る。保持力を向上させる方法として、粘着剤の架橋密度を上げる方法があるが、架橋密度を上げすぎた粘着剤は、そのタック性が劣り、好ましくない。また、重量平均分子量が30万を越えるアクリル共重合体を用いて得られる粘着剤は、その溶融粘度が高くなり、得られる粘着剤の塗工作業性が悪くなるので適当でない。

【0015】また、A成分であるアクリル共重合体の粘着物性、安定性、耐候性、耐溶剤性を損なわない範囲で、A成分と共重合可能な他のビニルモノマーを共重合してもよい。A成分と共重合可能なビニルモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。

【0016】本発明において、A成分のアクリル共重合体を得る方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の重合方法を用いればよい。それらの重合開始方法としては、過酸化物、アゾ化合物などの熱重合開始剤による方法、光重合開始剤と紫外線照射による方法、また、電子線照射による方法などから低速に関する。

50 から任意に選べばよい。

【0017】また、必要に応じて重合時に連鎖移動剤、 可塑剤を添加してもよい。

【0018】溶剤、水分を揮散させる方法は従来使用されている公知の方法を用いればよい。

【0019】本発明を構成するB⁻成分である、一般式 [2] で示される化合物は、A成分との光架橋を促進する 目的で用いるものであり、1分子内に2個以上の水酸基 を持つ化合物類である。

【0020】それらの具体例としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ただし、本発明の粘着剤組成物は、ホットメルト型であるため、揮発性の高いものや、熱分解性のある化合物を必須成分として用いることは好ましくない。

【0021】B成分の化合物は、A成分(2)のビニル単量体のエポキシド基1当量に対して、B成分の化合物の水酸基が2当量以下になるように用いる。該水酸基が2当量を越える一般式[2]で示される化合物を使用して得た粘着剤は、保持力が低下するので好ましくない。

【0022】本発明を構成するC成分である、カチオン 重合型光開始剤は、光によって、ルイス酸またはプレン ステッド酸を放出して、カチオン重合の開始剤となる化 合物であり、公知のものを用いることができる。この具 体例としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニ ウム塩、芳香族スルフォニウム塩、メタロセン系化合物 等が挙げられ、市販品としては、アデカオプトマーSP-1 50、SP-170(旭電化工業株式会社製)、CYRACURE UVI-6 950、UVI-6970(ユニオン・カーバイド株式会社製) や、イルガキュア261(チバガイギー株式会社製)など が挙げられる。

【0023】C成分は、A成分とB成分との樹脂組成物 100重量部に対し0.01~5重量部用いる。C成分の添加量が0.01重量部未満なる割合の樹脂組成物は、光照射による硬化性が不足となり、保持力は十分ではない。一方、A成分とC成分との相溶性が悪いため、C成分の添加量が5重量部を越えた樹脂組成物は、光の透過性が悪くなり、光照射による硬化速度の向上はこれ以上望めない上、コスト高になるため実用に適さない。

【0024】本発明の粘着剤組成物は、その粘着性や光 硬化性、安定性、耐候性、耐溶剤性を損なわない範囲で 粘着付与剤など、各種添加剤を使用することができる。

【0025】本発明の粘着剤組成物の製造工程のうち、溶剤の除去は、全成分を配合後に行ってもよいし、A成分のアクリル共重合体の樹脂溶液の合成後に脱溶剤を行いアクリル共重合体固形物を得、該固形物を加熱溶融して他成分を混合してもよい。

【0026】本発明の粘着剤組成物は、加熱溶融して基材に塗布した後、常温光硬化、加熱光硬化、または光硬

化後の熱によるアフターキュア等の方法によって、硬化 して実用に供することができる。

【0027】ここで用いる光とは、波長領域 250~450nmに属する紫外線である。本発明の粘着剤組成物の硬化に用いられる光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、アーク灯、ガリウムランプ等、放射波長 200~450nmのランプが有効である。加熱光硬化する場合の加熱温度は、粘着剤の組成によって異なるが、通常20~200 ℃、好ましくは60~100 ℃である。

) 【0028】本発明の粘着剤組成物の硬化には、電子線 を使用することも可能である。

【0029】以下、実施例、比較例によりさらに本発明を詳細に説明する。実施例中、「部」とあるのは「重量部」の意味である。

【0030】[合成例1]

(アクリル共重合体A-1の合成) 冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、酢酸エチル42部、イソプロピルアルコール8部、n-ブチルアクリレート49部、2-エチルヘキシルアクリレート50部、シクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体(ダイセル化学工業株式会社製 M-100) 1部、重合開始剤としてナイパーBMT-K40 (日本油脂株式会社製)を用い、窒素雰囲気下、還流下で4時間反応後、さらにアゾビスイソブチロニトリルの酢酸エチル溶液(アゾビスイソブチロニトリルの酢酸エチル溶液(アゾビスイソブチロニトリル 0.1部と酢酸エチル5部の混合溶液)を1時間ごとに3回滴下し、2時間熟成し、重量平均分子量17万の樹脂溶液A-1を得た。

【0031】[合成例2]

(アクリル共重合体A-2の合成)n-ブチルアクリレー 30 トを47部、M-100 を3部に変更する以外は合成例1と同様にして合成を行い、重量平均分子量23万の樹脂溶液A-2を得た。

【0032】 [合成例3]

(アクリル共重合体A-3の合成)n-ブチルアクリレートを25部、M-100 を25部に変更する以外は合成例1と同様にして合成を行い、重量平均分子量16万の樹脂溶液A-3を得た。

【0033】[合成例4]

(アクリル共重合体A-4の合成) M-100 の代わりにメ 40 チルアクリレート1部を用いる以外は合成例1と同様に して合成を行い、重量平均分子量17万の樹脂溶液A-4 を得た。

[0034]

【実施例1~5、比較例1および2】A成分としてエポキシ基を有する合成例1~3で得られた樹脂溶液、B成分として水酸基を1分子あたり2個以上有する化合物である、トリエチレングリコールまたは、ユニオン・カーバイド(株)製のトーンポリオール0301、およびC成分として、カチオン重合性光開始剤であるユニオン・カー50 バイド(株)製の商標名 CYRACURE UVI-6950、およびUV

1-6970を使用し、表1に示した割合で配合し、よく攪拌 混合した後、加熱して溶剤を除去しホットメルト型粘着 剤を得た。得られた該粘着剤をホットメルトコーター で、PETフィルム上に厚さ30μmになるように塗布. し、80W/cmの高圧水銀ランプの下を10m/min の速度で 通過させてから、離型紙を貼り合わせた。

【0035】得られた粘着フィルムの粘着特性評価結果 を表1に示す。粘着特性評価はJISZ 0237に準じて行っ た。

【表1】

		実 施 例 No.					比較例 No.	
	配合物	1	2	3	4	5	1	2
組成	A-1(エボキン当星20000)	100	100					
	A-2(エボキシ当量 6700)			100	100	100	100	
	A-3(I科ン盤 800)							100
	トリエチレングリコール (OH語 75)	0.03			0.1			
	B-1 (0H對 103)		0.3			0.3		0.3
	C-1	0.2				0.2		
	C-2		0.2	0.2	0.2			0.2
特性	粘着力(gf/cm)	510 A	520 Δ	450 Δ	460 A	420 Δ	1000 ▲	SUS 献 储l分n
	50℃における保持 力 (分)	1500 ズレ Omm	1500 ப் 0 மாவ	1500 ズレ Omm	1500 ズレ Omm	1500 มับ Omn	O 落下 ▲	た。
	ボールタック(No.)	6	6	5	5	5	7	< 2

▲ : 粘着剤の凝集破壊 (記号の説明) Δ : SUS板から剝離

【比較例3および4】合成例4で得た樹脂溶液A-4 と、多官能アクリレートとしてアロニックスM-360 (東 184 (チバガイギー(株)製)を、熱重合禁止剤として クペロン1301 (和光純菜(株)製)を、それぞれ表2に 示す割合で配合し、よく攪拌混合した。

【0037】その後、加熱して溶剤を除去したところ、 比較例3の粘着剤はゲル化し、ホットメルト型粘着剤に はならなかった。

【0038】比較例4で得た粘着剤をホットメルトコー ターでPETフィルム上に厚さが30μmになるように塗 亜合成化学株式会社製)、光開始剤としてイルガキュア 30 布し、80W/cmの高圧水銀ランプの下を10m/min の速度 で通過させてから、離型紙を貼り合わせた。実施例1と 同様にして得られた粘着フィルムの粘着特性の評価結果 を表2に示す。

【表2】

		比較例3	比較例4
	A – 4	100	100
組	B-2	15	15
成	C-3	- 1	1
	D-1	0.01	0.1
特	粘着力(gf/cm)	溶剤除去	▲ 008
性	50℃における保持 力(分)	時にゲル	落下 ▲
12.	ポールクック (No.)	化(95℃)	7

表中の記載は、以下の通りである。

A-1:合成例1で得られた樹脂溶液A-1 (固形分換算値)

A-2:合成例2で得られた樹脂溶液A-2(固形分換算値)

A-3:合成例3で得られた樹脂溶液A-3(固形分換算值)

A-4:合成例4で得られた樹脂溶液A-4(固形分換算値)

B-1:ポリカプロラクトン トリオール

(ユニオンカーバイト(株)製;商品名:トーンポリオール0301)

B-2:多官能アクリレート

(東亜合成化学(株)製;商品名:アロニックスM-360)

C-1:カチオン重合性光開始剤

(ユニオンカーバイト(株)製:商品名:CYRACURE UVI-6950)

C-2:カチオン重合性光開始剤

(ユニオンカーバイト (株) 製; 商品名: CYRACURE UVI-6970)

C-3: 光開始剤 (チバガイギー (株) 製: 商品名: イルガキュア184)

D-1: 熱重合禁止剤(和光純薬(株)製; 商品名: クロペン1301)

[0039]

【発明の効果】本発明の紫外線硬化性ホットメルト型粘 着剤組成物は、ホットメルト型でありながら、高温での 保持力に優れ、また、硬化性に優れており、粘着テープ 類製造用として工業上非常に有益である。

【手続補正書】

【提出日】平成6年9月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明を構成するA成分(2)のシクロへキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体としては、例えば、3、4-エポキシシクロヘキシルエチレン、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等が挙げられ、これらを1種または2種以上で用いることができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】このA成分(2)のシクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体の使用割合は、A成分中0.1~20重量部が好ましく、とくに0.5~5重量部が好ましい。このA成分(2)のシクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体を0.1重量部未満の量用いて得られる粘着剤は、その保持力が不足し、また、該ビニル単量体を20重量部を越える量用いて得られる粘着剤は、そのタック性が劣り、適当でない。